

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 710 552

②1 N° d'enregistrement national :

93 11691

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : B 01 F 17/52, A 61 K 7/043//C 08 L 53/00

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫

②2 Date de dépôt : 30.09.93.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 07.04.95 Bulletin 95/14.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : LVMH RECHERCHE Groupement  
d'Intérêt Economique — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Hosotte-Filber Claude, Tondeur Carole,  
Riess Henri-Gérard, Meybeck Alain et Tranchant Jean-  
François.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Utilisation de copolymères-blocs acryliques comme agents mouillants et/ou dispersants des particules soli-  
des et dispersions en résultant.

⑤7 L'invention concerne l'utilisation des copolymères-  
blocs de l'acide acrylique ou méthacrylique, et de l'acrylate  
ou du méthacrylate d'alkyle avec la chaîne alkyle comprise  
entre C<sub>1</sub> et C<sub>10</sub>, comme agents mouillants et/ou dispersants  
des particules solides.

Elle concerne également des dispersions de particules  
solides utilisant les copolymères-blocs définis ci-dessus.

Elle concerne également les compositions en particulier  
des compositions cosmétiques contenant ces dispersions.

FR 2 710 552 - A1



Utilisation de copolymères-blocs acryliques comme agents mouillants et/ou dispersants des particules solides et dispersions en résultant

La présente invention concerne une nouvelle utilisation de copolymères-blocs acryliques comme agents mouillants et/ou dispersants des particules solides ainsi que des dispersions de particules solides contenant ces copolymères-blocs.

L'utilisation de tensioactifs macromoléculaires pour le traitement des surfaces en milieux non aqueux a fait l'objet de nombreuses études, en particulier d'études de laboratoire visant à préciser le mécanisme et la cinétique de la fixation des polymères à la surface de poudres particulières.

A titre d'exemples de telles études, on citera :

- des études utilisant différents copolymères-blocs désignés symboliquement par A-b-B, A et B représentant les deux blocs et b indiquant qu'il s'agit de copolymères-blocs ;
- les travaux de Du Pont de Nemours sur une silice dispersée dans l'isopropanol à l'aide de copolymères-blocs à base de méthacrylate de butyle et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle. (Wu, Yokoyama, Setterquist, Polym. J. (91) Vol. 23 page 409) ;
- les travaux de Molau et Richardson sur l'oxyde de titane dispersé par des copolymères polystyrène-b-polybutadiène (Adv. Chem. Ser. (71), vol. 99, page 379) ;
- diverses études sur des silices en présence de copolymères polystyrène-b-polyvinylpyridine dans le toluène par exemple : J.F. Tassin, R.L. Siemens, Wing T. Tang, G. Hadziioannou, J.D. Swales, B. A. Smith, J. Phys. Chem. 1989, 93, 2106-2111 ;
- les travaux de Leemans, Fayt, Teyssié, Uijterhoeven, Polymer (90), Vol. 31, page 108 sur la dispersion du noir de carbone par des copolymères polystyrène-b-polyméthacrylate de stéaryle ;
- ainsi que des études utilisant des copolymères de type statistique : on citera par exemple l'étude de l'adsorption sur  $\text{TiO}_2$  de copolymères amphiphiles statistiques présentant un squelette constitué de méthacrylate de méthyle et d'acrylonitrile et portant des greffons heptamères d'acide hydroxystéarique publiée dans J. of Colloid and Interface Sci., 26, 214-221 (1968).

On connaît des copolymères-blocs entre l'acide acrylique ou méthacrylique (symbolisé par le bloc A) et l'acrylate ou le méthacrylate d'alkyle (symbolisé par le bloc B), la chaîne alkyle étant comprise entre C1 et C10. Ces copolymères peuvent être du type dibloc (A-b-B) ou tribloc (A-b-B-b-A ou B-b-A-b-B). Dans la  
 5 suite, ils sont symbolisés par AB qu'ils soient di- ou triblocs. Leur synthèse est en particulier décrite par :

- SK Varshney, C. Jacobs, J.-P. Hautekeer, P. Bayard, R. Jérôme, R. Fayt, P. Teyssié, *Macromolecules*, vol. 24, p. 4997-5000 (1991) pour des copolymères di- et triblocs entre l'acide acrylique et le méthacrylate de méthyle ;
- 10 - T.E. Long, C.D. DePorter, N. Patel, D.W. Dwight, G.L. Wilkes, J.E. McGrath, *Polym. Prep.*, vol. 28(2), p. 214-216 (1987) pour des copolymères diblocs entre l'acide méthacrylique et le méthacrylate de 2-éthyl hexyle ;
- C.D. DePorter, T.E. Long, L.N. Venkateshwaran, G.L. Wilkes, J.E. McGrath, *Polym. Prep.*, vol. 29(1), p. 343-345 (1988) pour des copolymères  
 15 triblocs entre l'acide méthacrylique et le méthacrylate de 2-éthyl hexyle ;
- C.D. DePorter, L.N. Venkateshwaran, G.A. York, G.L. Wilkes, J.E. McGrath, *Polym. Prep.*, vol. 30(1), p. 201-203 (1989) pour des copolymères di- et triblocs entre l'acide méthacrylique et le méthacrylate de n-hexyle.

Le procédé décrit permet de faire varier la nature et la longueur de chacun  
 20 des blocs polymères en ajustant la concentration en amorceur et en monomères.

La demanderesse a maintenant découvert que cette famille de copolymères acryliques, symbolisés dans la suite par AB, et en particulier PAA-b-PMMA, pouvait être avantageusement utilisée pour modifier l'énergie de surface de parti-  
 25 cules solides vis-à-vis de liquides organiques, ce qui conduit à leur utilisation comme agents mouillants et/ou dispersants de ces particules dans des milieux organiques pour l'obtention de dispersions stables. Ainsi, l'utilisation de ces copolymères-blocs permet de résoudre avantageusement le problème de la formation d'agrégats de particules lorsque l'on cherche à former des dispersions stables de ces particules dans un solvant.

30 Ainsi, selon une de ses caractéristiques essentielles, l'invention concerne l'utilisation des copolymères-blocs symbolisés par AB de l'acide acrylique ou méthacrylique, le(s) bloc(s) correspondant(s) étant symbolisé(s) par A, et de l'acrylate ou du méthacrylate d'alkyle avec la chaîne alkyle comprise entre C<sub>1</sub> et

C<sub>10</sub>, le(s) bloc(s) correspondant(s) étant symbolisé(s) par B, comme agents mouillants et/ou dispersants des particules solides.

Les études de la demanderesse l'ont conduite pour les différents copolymères de la famille, en fonction de la nature du milieu dans lequel on souhaite disperser la poudre ainsi que de la nature de la poudre :

- 5       – d'une part, à déterminer le rendement d'adsorption du copolymère, défini comme la quantité de copolymère "fixé" par rapport à la quantité engagée. Par copolymère "fixé", on entend copolymère adsorbé par des liaisons physiques sur la surface de la particule solide,
- 10       – et, d'autre part, à déterminer l'efficacité de l'agent mouillant.

Les études de la demanderesse l'ont amenée, en particulier, à mettre en évidence l'existence d'un palier dans les courbes, dites isothermes d'adsorption, représentant le taux d'adsorption du copolymère en fonction de la concentration initiale du copolymère à une température donnée.

- 15       L'efficacité de l'agent mouillant et/ou dispersant sera caractérisée par la quantité minimale de copolymère à engager pour atteindre le palier de l'isotherme d'adsorption et recouvrir toute la surface de la particule.

Les études de la demanderesse l'ont conduite à mettre en évidence la réduction significative de l'énergie de surface des particules solides, de la quantité d'agréats formés entre les particules et de leur taille en présence de copolymère-bloc AB dans le milieu.

- 25       La demanderesse a également mis en évidence que les copolymères acryliques AB constituaient de remarquables agents stabilisants des dispersions de particules solides dans les milieux organiques et permettaient en particulier d'obtenir des dispersions dont le surnageant ne devient pas limpide avant au moins 24 h pour des teneurs en copolymères correspondant au palier de l'isotherme d'adsorption.

Les copolymères-blocs de type AB définis précédemment sont avantageusement des copolymères diblocs symbolisés par A-b-B.

- 30       Il peut également s'agir de copolymères triblocs de type A-b-B-b-A ou B-b-A-b-B.

Selon une variante particulièrement avantageuse de l'invention, on choisit des copolymères diblocs de l'acide acrylique (symbolisé par AA) et de méthacrylate de méthyle (symbolisé par MMA) représentés par PAA-b-PMMA.

Les particules solides peuvent être de tout type et ont avantageusement des dimensions comprises entre quelques nanomètres et quelques millimètres, de préférence entre 50 nm et 100  $\mu$ m.

Il pourra s'agir en particulier, de particules minérales, en particulier de  
5 particules constituées d'oxydes métalliques, par exemple d'oxyde de titane, de zinc, de fer, de zirconium, ou de silice, d'alumine, de carbonate de calcium.

Ces pigments peuvent être des pigments fixés ou non sur un support minéral ou organique.

L'invention est tout particulièrement applicable aux pigments minéraux.

10 A titre d'exemple de pigments, on citera l'oxyde de titane, l'oxyde de fer, l'oxyde de zinc, les colorants azoïques sous forme de laque de calcium ou de baryum.

Les supports minéraux peuvent être constitués d'alumine, de silice, ou encore de  $\text{TiO}_2$ .

15 Les copolymères-blocs acryliques AB utilisés selon l'invention comme agents dispersants et/ou mouillants des particules solides en milieu organique, en particulier les copolymères PAA-b-PMMA ont avantageusement une masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) comprise entre 2 000 et 500 000, de préférence entre 2 000 et 100 000.

20 Le bloc A, en particulier PAA, de ces copolymères représente de 5 à 95 % en poids du copolymère pour obtenir un effet mouillant.

Pour obtenir en outre un effet dispersant conduisant à une dispersion stable, le bloc A représente de préférence moins de 50 % en poids du copolymère.

25 Le solvant organique utilisé pour réaliser le traitement des particules peut être :

- tout solvant des deux séquences A et B,
- tout solvant de la séquence B, non solvant de la séquence A,
- tout mélange de solvants qui solubilise les deux séquences,
- tout mélange de solvants qui solubilise la séquence B, mais ne solubilise  
30 pas la séquence A.

A titre d'exemple de solvants utilisables dans le cas des copolymères PAA-b-PMMA :

- le dioxane, la diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde comme solvant des deux séquences,

– tout solvant de la séquence PMMA, soit par exemple des esters tels que l'acétate de méthyle, d'éthyle, de butyle ou d'amyle, des cétones tels que l'acétone, la méthyl éthyl cétone ou la cyclohexanone, des solvants chlorés tels que le chloroforme ou le dichlorométhane, ou d'autres tels que le toluène, l'acide acétique,

- 5       – des mélanges des solvants précédents ou mélanges d'un solvant du PMMA avec un non solvant du PMMA dans des proportions gardant cette séquence soluble, comme par exemple un mélange acétate de butyle/éthanol ou isopropanol contenant au moins 50 % d'acétate de butyle.

10       Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne des dispersions stables de particules solides dans un solvant ou un mélange de solvants dans lesquelles l'agent dispersant est un copolymère-bloc acrylique AB tel que défini précédemment, en particulier, un copolymère PAA-b-PMMA et le solvant, un solvant du bloc B.

15       Les particules utilisables pour préparer les dispersions selon l'invention sont toutes les particules telles qu'elles ont été précédemment définies, en particulier les particules solides de dimensions comprises entre quelques nanomètres et quelques millimètres, de préférence entre 50 nm et 100  $\mu$ m.

20       L'invention s'applique tout particulièrement à la dispersion des particules solides minérales, en particulier des particules d'oxydes métalliques et plus particulièrement des pigments minéraux supportés ou non sur un support organique ou minéral.

Parmi les dispersions de l'invention, on citera tout particulièrement les dispersions de particules d'oxyde de titane.

25       Les copolymères utilisables pour préparer les dispersions selon l'invention sont tous les copolymères-blocs de type AB définis précédemment en particulier les copolymères PAA-b-PMMA, avantageusement ceux dont la masse molaire moyenne en nombre est comprise entre 2 000 et 500 000, de préférence entre 2 000 et 100 000.

30       Le bloc A, en particulier PAA, représente de 5 à 95 % en poids du copolymère-bloc, de préférence moins de 50 % en poids dudit copolymère-bloc.

Les dispersions selon l'invention contiennent de 0,1 à 30 % en poids de copolymère-bloc par rapport aux particules solides, de préférence de 0,5 % à 15 % (ceci est fonction de la surface spécifique des particules solides).

Les solvants utilisés pour préparer les dispersions selon l'invention peuvent être :

- tout solvant des deux séquences A et B,
- tout solvant de la séquence B, non solvant de la séquence A,
- 5 - tout mélange de solvants qui solubilise les deux séquences,
- tout mélange de solvants qui solubilise la séquence B, mais ne solubilise pas la séquence A.

A titre d'exemple de solvants utilisables dans le cas des copolymères PAA-b-PMMA :

- 10 - le dioxane, la diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde comme solvant des deux séquences,
- tout solvant de la séquence PMMA, soit par exemple des esters tels que l'acétate de méthyle, d'éthyle, de butyle ou d'amyle, des cétones tels que l'acétone, la méthyl éthyl cétone ou la cyclohexanone, des solvants chlorés tels que le
- 15 chloroforme ou le dichlorométhane, ou d'autres tels que le toluène, l'acide acétique,
- des mélanges des solvants précédents ou mélanges d'un solvant du PMMA avec un non solvant du PMMA dans des proportions gardant cette séquence soluble, comme par exemple un mélange acétate de butyle/éthanol ou isopropanol contenant au moins 50 % d'acétate de butyle.

- 20 On choisit avantageusement, comme solvant ou mélange des solvants, les esters, par exemple l'acétate de butyle ou d'éthyle ou les mélanges esters/alcools constitués majoritairement d'esters.

- Un solvant particulièrement utile pour préparer les dispersions de l'invention est l'acétate de butyle. On utilise également avantageusement les
- 25 mélanges acétate de butyle/éthanol contenant au moins 50 % d'acétate de butyle.

L'invention s'applique tout particulièrement à la dispersion des particules d'oxyde de titane, en particulier des particules de dimensions comprises entre 50 nm et 1  $\mu$ m.

- 30 Dans la pratique, on détermine le rendement d'adsorption de la façon suivante : une masse  $m_s$  de solution de concentration initiale  $C_i$  en copolymère est mise en contact avec une masse  $m_c$  de particules de surface spécifique  $S$ . Après adsorption, on détermine, après élimination des particules par centrifugation, la nouvelle concentration ( $C_e$ ) de la solution. Le rendement (rdt) est donné par la formule

$$\text{Rdt} = (\text{Ci}-\text{Ce})/\text{Ci} \times 100 (\%)$$

Le taux d'adsorption ( $\Gamma$ ) est donné, lui, par :

5 
$$\Gamma = [(\text{Ci}-\text{Ce}) \times m_s]/m_c \times S$$

Les essais montrent qu'une faible quantité de copolymères suffit pour disperser correctement une charge. A titre d'exemple, dans le cas d'une masse de 1 g de poudre d'oxyde de titane de 10 m<sup>2</sup>/g et lorsque le solvant est l'acétate de butyle, il faut environ 40 mg de copolymère PAA-b-PMMA de masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) de 9 900 contenant 22 % en masse de PAA pour atteindre le palier de l'isotherme d'adsorption à 20°C.

La dispersibilité est évaluée à partir des mesures de tailles des particules, par exemple à l'aide d'un appareil de type Coulter LS130.

15 Un avantage particulier des copolymères-blocs utilisés comme dispersants selon l'invention est qu'ils conduisent à des dispersions stables.

La stabilisation des dispersions est appréciée soit par mesure de la vitesse de sédimentation des suspensions en fonction du temps, soit par suivi des variations de l'absorbance du surnageant en fonction de la durée d'une centrifugation.

20 Un autre avantage des dispersions selon l'invention est que, lorsqu'il se produit une décantation au cours du temps, le dépôt formé reste facilement redispersable dans le milieu après agitation, le copolymère recouvrant totalement la surface de la particule, empêchant ainsi son aggrégation.

25 Un autre avantage des dispersions selon l'invention est que, lorsqu'elles sont séchées à température ambiante, la poudre récupérée peut être facilement redispersée par la suite dans le solvant.

Selon une autre de ses caractéristiques essentielles, l'invention concerne également toute composition renfermant les dispersions précédemment décrites.

30 Elle concerne tout particulièrement les compositions contenant des dispersions de pigments destinées au domaine de la peinture ou de la cosmétique.

Un avantage particulier des dispersions selon l'invention dans laquelle ce sont les séquences B, en particulier les séquences PMMA qui sont stabilisatrices



est qu'elles sont compatibles avec la nitrocellulose, ce qui permet leur utilisation en particulier dans la préparation des vernis à ongles.

Les exemples qui suivent sont donnés à titre purement illustratif de l'invention.

5

### Exemples

Exemple 1 : Dispersion d'une poudre d'oxyde de titane

On utilise comme copolymère un copolymère PAA-b-PMMA de  $M_n = 9\,900$  contenant 22 % de PAA.

Le solvant est de l'acétate de butyle.

10

Le copolymère est mis en solution dans l'acétate de butyle. On ajoute ensuite 3 g d'oxyde de titane de surface spécifique égale à  $10\text{ g/m}^2$  à 10 g de solution et on agite pendant 24 h.

La figure 1 donne le taux d'adsorption et le rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale en copolymère, exprimée en pourcentages massiques. Le rendement, Rdt, est donné par la relation :

15

$$\text{Rdt} = (C_i - C_e) / C_i \times 100 (\%)$$

20

où  $C_i$  représente la concentration initiale en copolymère et  $C_e$  la concentration de la solution après mise en contact de la solution avec les particules solides et séparation des particules solides par centrifugation.

Le taux d'adsorption est donné par

25

$$\Gamma = [(C_i - C_e) m_s] / m_c S$$

où  $m_s$  est la masse de solution et  $m_c$  la masse de  $\text{TiO}_2$  de surface spécifique  $S$ .

Dans le cas présent :

30

$$m_s = 10\text{ g}$$

$$S = 10\text{ m}^2/\text{g}$$

$$m_c = 3\text{ g.}$$

Le tracé de la courbe de la figure 1 donnant le taux d'adsorption en fonction de la concentration initiale en copolymère à  $20^\circ\text{C}$  (isotherme d'adsorption) montre

clairement l'existence d'un palier dont on détermine le début par tracé des tangentes comme indiqué sur la figure 1.

Dans le cas particulier de cet exemple, le début du palier lu sur la courbe correspond à une concentration initiale en copolymère de 1,2 % en masse.

5 Le calcul montre alors qu'il faut dans ce cas 40 mg pour stabiliser et disperser 1 g de  $\text{TiO}_2$ .

Exemple 2 : Mise en évidence de la modification de l'énergie de surface

10 Pour le  $\text{TiO}_2$  traité par des copolymères PAA-b-PMMA, suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, la modification de l'énergie de surface est estimée par le test de Stevens tel qu'il est décrit par P. Stevens, L. Gypen et R. Jennen-Bartholomeussen dans "Wettability of powders" Farmaceutisch Tijdschrift voor België, 51e jaargang, nummer 2, maart-april 1974.

15 Avant traitement, le  $\text{TiO}_2$  présente une énergie de surface d'environ  $70 \text{ mJ/m}^2$  donc un caractère hydrophile marqué. Après adsorption du copolymère ( $C_i=3 \%$ ) on observe une forte diminution de l'énergie de surface jusqu'à une valeur d'environ  $40 \text{ mJ/m}^2$ .

Ces observations sont confirmées par chromatographie inverse en phase gazeuse à dilution infinie.

20

Exemple 3 : Mise en évidence de la dispersion de particules de  $\text{TiO}_2$

La dispersibilité est évaluée à partir de mesures de tailles de particules à l'aide du Coulter LS130.

25 Les figures 2a, 2b et 2c présentent les diagrammes d'analyses granulométriques obtenus à l'aide de l'appareil Coulter LS130 pour du  $\text{TiO}_2$  à différents stades du traitement pour le même exemple que l'isotherme d'adsorption donnée à l'exemple 1. Le copolymère permet de réduire de façon considérable les agrégats jusqu'à les faire disparaître lorsque le recouvrement du  $\text{TiO}_2$  est total (c'est-à-dire pour des concentrations initiales en polymère correspondant au palier de l'isotherme).

30

Pour ce type d'exemple, un très bon dispersant doit réduire la quantité d'agrégats à une valeur inférieure à 1 %.

La figure 2a montre la prédominance des agrégats en l'absence de copolymère dans la solution.

La figure 2b, qui correspond à une concentration initiale  $C_i$  en copolymère de 1 % dans l'acétate de butyle, soit 3,33 % par rapport au  $TiO_2$ , montre que, même avant le palier, il y a déjà une nette régression de la proportion d'agrégats.

La figure 2c qui concerne des conditions correspondant au palier de l'isotherme, en l'occurrence une concentration initiale  $C_i$  de 3 %, montre la complète disparition des agrégats.

**Exemple 4 : Mise en évidence de la stabilisation d'une dispersion de particules**

On étudie la vitesse de sédimentation des trois suspensions étudiées dans l'exemple 3, par mesure de la hauteur de l'interphase en fonction du temps.

La figure 3 donne la hauteur de l'interphase (en cm) des suspensions dans des tubes en fonction du temps pour chacune des suspensions correspondant respectivement à :

- une suspension de  $TiO_2$  en l'absence de copolymère-bloc ( $TiO_2$  non traité),
- une suspension avant le palier de l'isotherme ( $C_i = 1 \%$ ),
- une suspension sur le palier de l'isotherme ( $C_i = 3 \%$ ).

**Exemple 5 : Mise en évidence de la stabilisation**

Cet exemple met en évidence, lui aussi, la stabilisation de la même suspension de poudre de  $TiO_2$  que dans les exemples précédents par étude de la variation de l'absorbance du surnageant en fonction de la durée d'une centrifugation de 120 rpm/min (Shimadzu SA – CP3).

La figure 4 donne les résultats obtenus d'une part avec  $TiO_2$  dans l'acétate de butyle en l'absence de copolymère-bloc, d'autre part en présence de PAA-b-PMMA avant et sur le palier de l'isotherme, dans les mêmes conditions que dans les exemples précédents ( $C_i = 1 \%$  et  $C_i = 3 \%$ ).

**Exemple 6 : Mise en évidence de la stabilisation en présence de nitrocellulose**

On étudie la hauteur de l'interphase dans des tubes de sédimentation, en fonction du temps pour des suspensions dans une solution de nitrocellulose (type CA4 SNPE) à 20 % en poids dans l'acétate de butyle, ce qui reflète la vitesse de sédimentation des particules solides.

La figure 5 permet de comparer le comportement du  $\text{TiO}_2$  non traité avec le  $\text{TiO}_2$  traité par un copolymère  $M_n=45\,000$  contenant 18 % en masse de PAA (pour le traitement  $C_i=3\%$ ).

5 **Exemple 7 : Mise en évidence du rôle dispersant et stabilisant des copolymères PAA-b-PMMA vis-à-vis du  $\text{TiO}_2$  ( $S=10\text{ m}^2/\text{g}$ )**

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats de dispersion et de stabilisation obtenus pour le  $\text{TiO}_2$  ( $S=10\text{ m}^2/\text{g}$ ) et une série de copolymères PAA-b-PMMA ( $C_i=3\%$ ).

10 Les agrégats sont constitués des particules dont la taille est supérieure à  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Dans le cas du  $\text{TiO}_2$  brut les agrégats représentent 88,4 % en volume.

L'indice Shimadzu est le temps nécessaire (en seconde) pour passer d'une absorbance de 100 % à une absorbance de 50 %. Pour référence, cet indice est de 15 pour le  $\text{TiO}_2$  non traité.

15

| Mn total<br>PAA-b-PMMA | % poids PAA | Ci=3 % pour le traitement du $\text{TiO}_2$ |                                  |
|------------------------|-------------|---|----------------------------------|
|                        |             | dispersion<br>% d'agrégats (en vol)         | stabilisation<br>indice Shimadzu |
| 2 300                  | 34,2        | 0   | /                                |
| 9 000                  | 22          | 0   | 600                              |
| 16 500                 | 22,5        | 0   | 532                              |
| 17 900                 | 32,3        | 0   | 530                              |
| 18 900                 | 36          | 18,4  | 300                              |
| 29 800                 | 14,5        | 0   | 463                              |
| 31 100                 | 35          | 0   | 435                              |
| 34 800                 | 25,8        | 31,7  | 194                              |
| 52 400                 | 26,7        | 0   | 607                              |
| 57 000                 | 31,8        | 35,2  | 200                              |
| 59 700                 | 49,7        | 23,2  | 233                              |

**Exemple 8 : Mise en évidence de l'effet dispersant des copolymères dans différents milieux**

On étudie successivement la dispersion de deux pigments constitués respectivement d'une poudre d'oxyde de fer jaune de granulométrie moyenne de

20

0,4  $\mu\text{m}$  et de surface spécifique de 20  $\text{m}^2/\text{g}$  et d'une poudre d'oxyde de titane de 10  $\text{m}^2/\text{g}$  de surface spécifique, en réalisant pour chacun des deux pigments la dispersion des 4 mélanges ci-dessous dans un broyeur à billes, de type Red Devil, utilisé en peinture, pendant une heure.

5 Les mélanges réalisés sont les suivants, les pourcentages sont donnés en poids :

– mélange 1 (comparatif) :

. pigment : 20 %

. acétate de butyle : 80 %

10

– mélange 2 :

. pigment 20 %

. copolymère de l'exemple 1 : 5 %

. acétate de butyle : 75 %

15

– mélange 3 :

. pigment : 20 %

. copolymère de l'exemple 1 : 5 %

. adjuvant de broyage (Néocryl B 1000) : 5 %

20

. acétate de butyle : 20 %

– mélange 4

. pigment : 20 %

. copolymère de l'exemple 1 : 5 %

25

. nitrocellulose : 5 %

. acétate de butyle : 70 %

30 Les différents mélanges sont observés au microscope optique et montrent, pour les deux pigments étudiés, une meilleure dispersion des mélanges 2 à 4 par rapport au mélange 1.

#### Exemple 9 : Préparation d'un vernis à ongles

On utilise des bases incolores de composition suivante :

|   |   |             |
|---|---|-------------|
|   | - nitrocellulose  | 10 à 15 %   |
|   | - résine gommante : Arylsulfamide                         | 8 à 12 %    |
|   | - plastifiant : dibutylphtalate, camphre                  | 6 à 8 %     |
|   | - solvants : acétate d'éthyle, acétate de butyle, toluène | 65 à 75 %   |
| 5 | - agent antisédimentant : bentone                         | 0,8 à 1,5 % |
|   | - additifs  | 1 à 2 %     |

On prépare des vernis à ongles en procédant de la façon suivante à partir de l'un des mélanges 2 à 4 de l'exemple 8 :

- 10        - on dilue le mélange à l'aide d'une base incolore ci-dessus jusqu'à obtention d'une solution colorante contenant environ 5 % en poids de pigment,
- on mélange ensuite le produit obtenu avec une base incolore ci-dessus dans des proportions en fonction de la teinte désirée pour obtenir environ 1 % en poids de pigment dans le vernis terminé.

## REVENDEICATIONS

1. Utilisation des copolymères-blocs symbolisés par AB de l'acide acrylique ou méthacrylique, le(s) bloc(s) correspondant(s) étant symbolisé(s) par A et de l'acrylate ou du méthacrylate d'alkyle avec la chaîne d'alkyle comprise entre C<sub>1</sub> et C<sub>10</sub>, le(s) bloc(s) correspondant(s) étant symbolisé(s) par B, comme agents mouillants et/ou dispersants des particules solides.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que lesdits copolymères-blocs sont des copolymères diblocs (A-b-B) ou triblocs (A-b-B-b-A ou B-b-A-b-B).
3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que lesdits copolymères-blocs sont des copolymères diblocs de l'acide acrylique (symbolisé par AA) et du méthacrylate de méthyle (symbolisé par MMA) représentés par PAA-b-PMMA.
4. Utilisation selon la revendication 1 à 3, caractérisée en ce que les particules ont des dimensions comprises entre quelques nanomètres et quelques millimètres, de préférence entre 50 nm et 100  $\mu$ m.
5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que lesdites particules sont des particules minérales, en particulier des oxydes métalliques.
6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que lesdites particules sont des pigments fixés ou non sur un support organique ou minéral.
7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que lesdites particules sont constituées d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>).
8. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le copolymère a une masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) comprise entre 2 000 et 500 000, de préférence entre 2 000 et 100 000.
9. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le bloc A, en particulier PAA, dudit copolymère représente 5 à 95 % en poids dudit copolymère.
10. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée en ce que le bloc A, en particulier PAA, dudit copolymère représente de préférence moins de 50 % en poids dudit copolymère, pour obtenir une dispersion stable.

11. Dispersion stable de particules solides dans un solvant ou un mélange de solvants, caractérisée en ce que l'agent dispersant est un copolymère du type AB, tel que défini dans la revendication 1, avec en particulier A=PAA et B=PMMA, ledit solvant étant un solvant du bloc B.

5 12. Dispersion selon la revendication 11, caractérisée en ce que lesdites particules ont des dimensions comprises entre quelques nanomètres et quelques millimètres, de préférence entre 50 nm et 100  $\mu$ m.

10 13. Dispersion selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisée en ce que lesdites particules sont des particules minérales, en particulier des oxydes métalliques.

14. Dispersion selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisée en ce que lesdites particules sont des pigments fixés ou non sur un support organique ou minéral.

15 15. Dispersion selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisée en ce que lesdites particules sont constituées d'oxyde de titane.

16. Dispersion selon l'une des revendications 11 à 15, caractérisée en ce que le copolymère-bloc a une masse molaire moyenne en nombre comprise entre 2 000 et 500 000, de préférence entre 2 000 et 100 000.

20 17. Dispersion selon l'une des revendications 11 à 16, caractérisée en ce que le bloc A, en particulier PAA, dudit copolymère-bloc représente de 5 à 95 % en poids dudit copolymère.

18. Dispersion selon la revendication 17, caractérisée en ce que le bloc A, en particulier PAA, représente moins de 50 % en poids dudit copolymère.

25 19. Dispersion selon l'une des revendications 11 à 18, caractérisée en ce que la concentration en copolymères-blocs est comprise entre 0,1 et 30 % en poids de copolymère par rapport aux particules solides.

30 20. Dispersion selon l'une des revendications 11 à 19, caractérisée en ce que le solvant ou le mélange de solvant solubilise la séquence B du copolymère, tels que les esters, par exemple, l'acétate de butyle, l'acétate d'éthyle ou les mélanges esters/alcools constitués majoritairement d'ester.

21. Dispersion selon l'une des revendications 11 à 20, caractérisée en ce que ledit solvant est l'acétate de butyle, ou un mélange acétate de butyle/éthanol contenant au moins 50 % d'acétate de butyle.

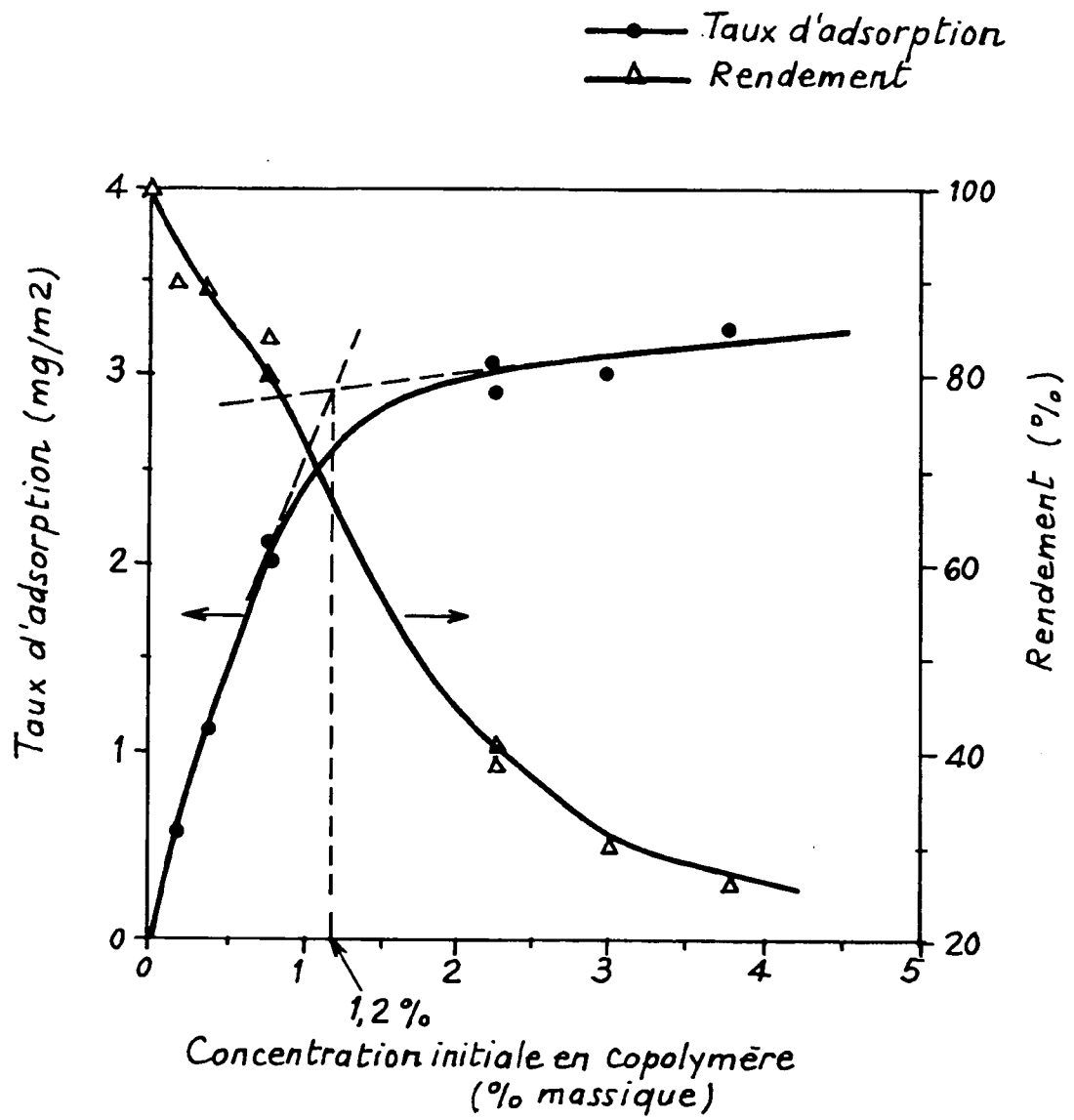


22. Dispersion selon l'une des revendications 11 à 21, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une dispersion d'oxyde de titane.

23. Composition, notamment composition cosmétique telle que vernis à ongles, contenant une dispersion selon l'une des revendications 11 à 22.

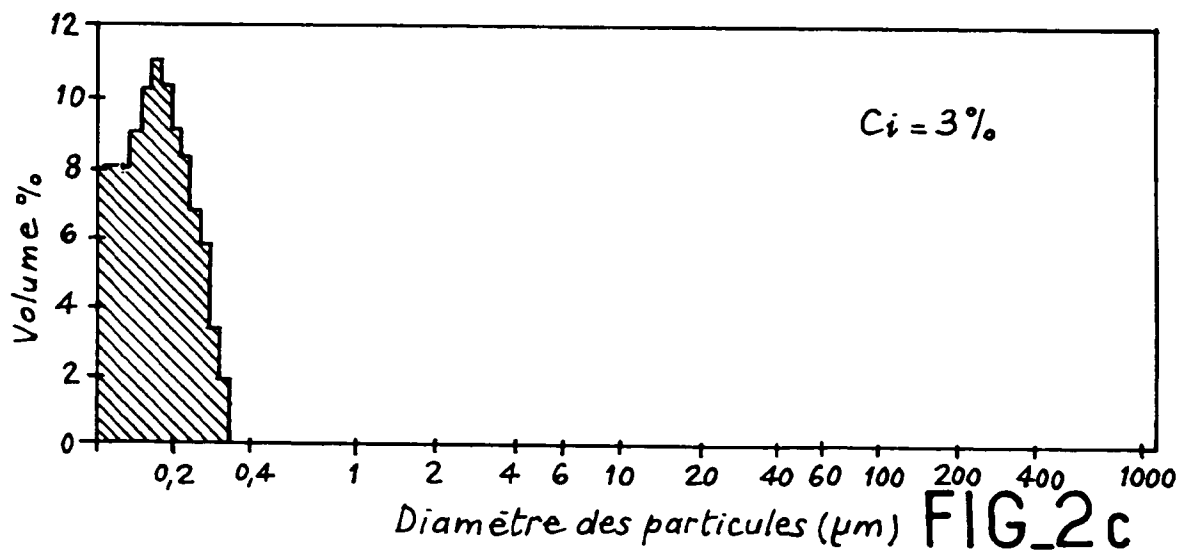
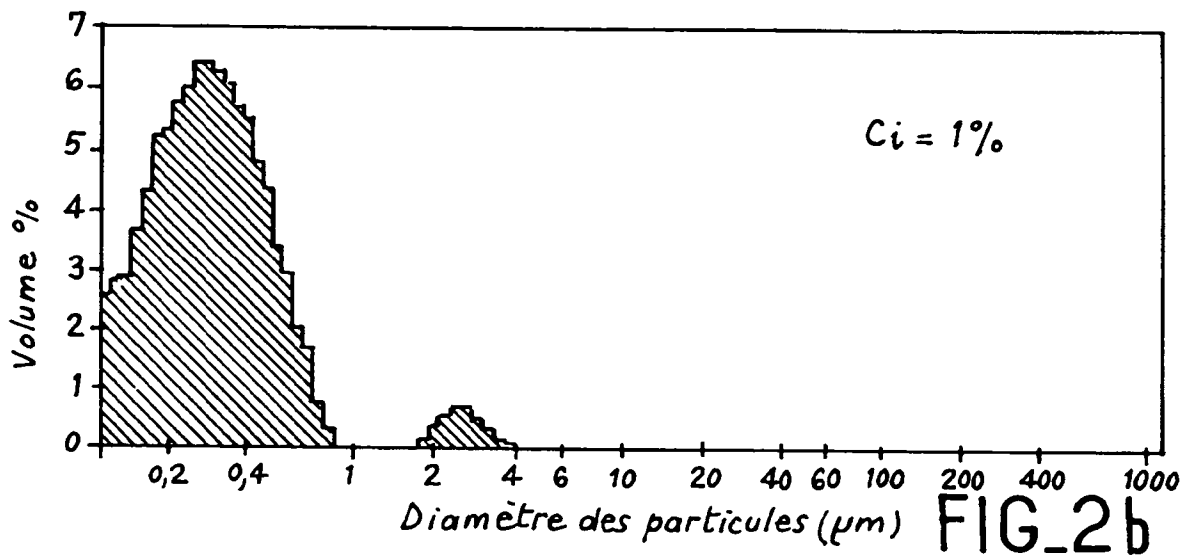
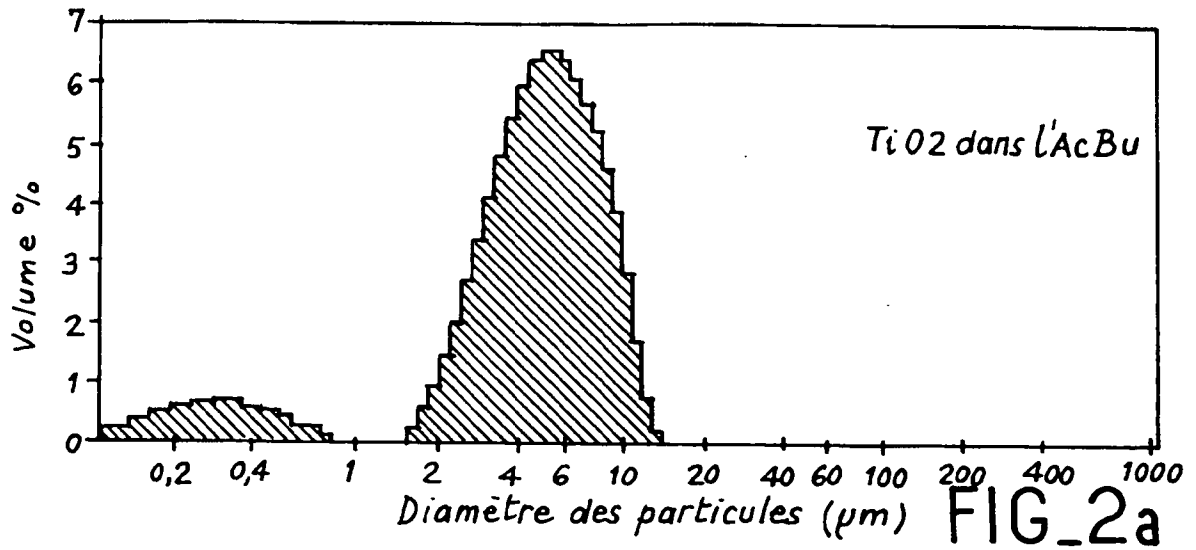
5           24. Composition selon la revendication 23, caractérisée en ce qu'elle contient, en outre, de la nitrocellulose.

1/4

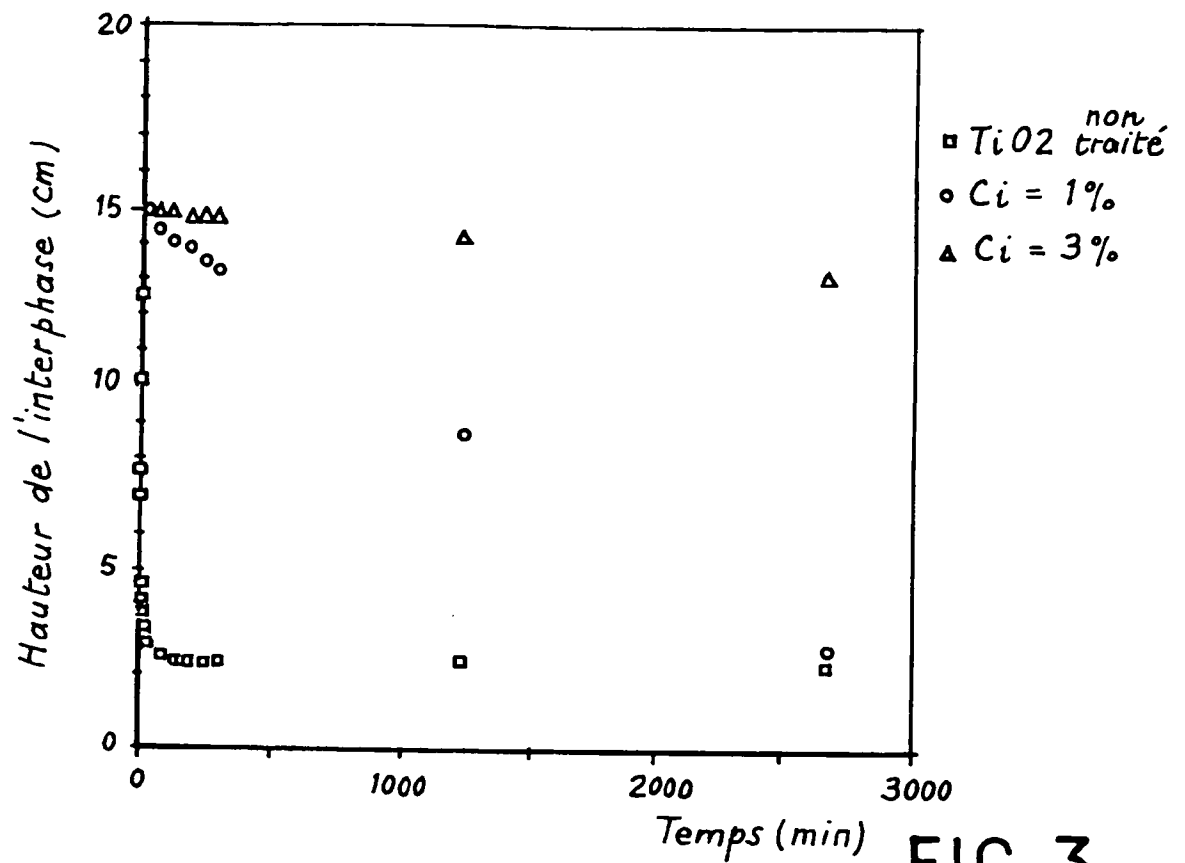


FIG\_1

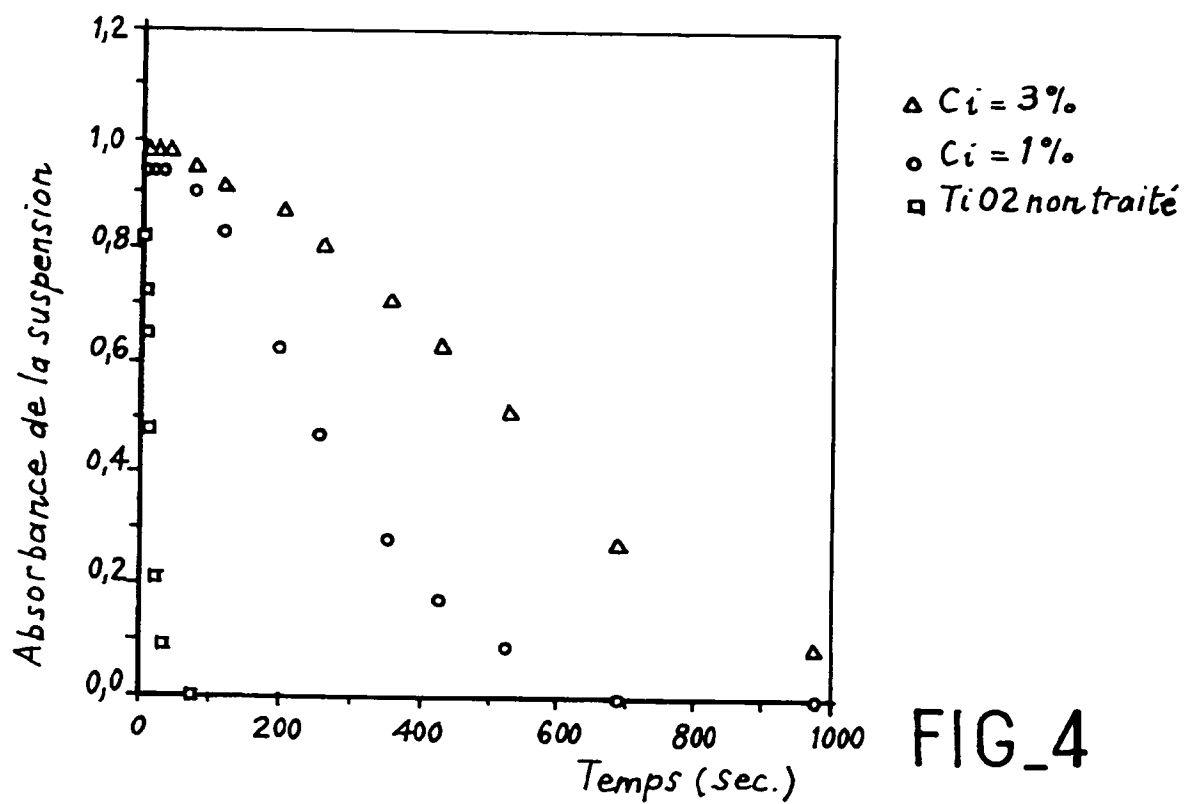
2 / 4



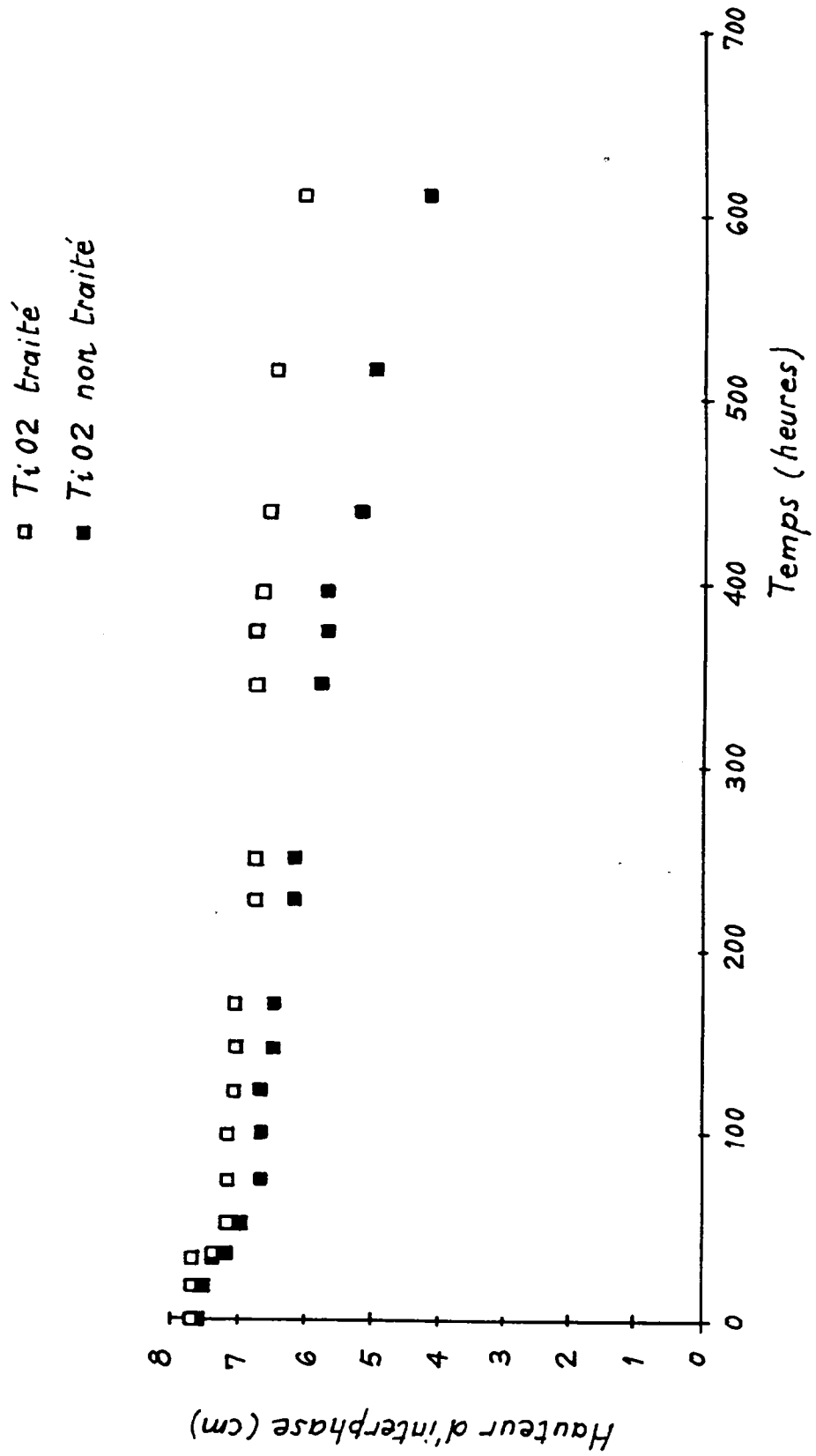
3 / 4



FIG\_3



FIG\_4



FIG\_5

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 491074  
FR 9311691

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS  |   | Revendications<br>concernées<br>de la demande<br>examinée |
|--|---|---|
| Catégorie  | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes  |   |
| X  | DE-A-42 18 734 (DU PONT DE NEMOURS)<br>* page 4, ligne 10 - page 7, ligne 43;<br>revendications 20-25 *<br>---                        | 1-3   |
| A  | FR-A-2 185 656 (ICI)<br>* le document en entier *<br>---  | 1   |
| A  | GB-A-2 005 697 (ROHM AND HAAS)<br>* page 2, ligne 11 - page 3, ligne 30 *<br>---  | 1   |
| D,A  | MACROMOLECULES<br>vol. 24 , 1991 , US<br>pages 4997 - 5000<br>VARSHNEY ET AL 'ANIONIC POLYMERIZATION OF<br>ACRYLIC MONOMERS'<br>----- |   |
|  |   | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int.Cl.5)              |
|  |   | C09D<br>B01F  |
| Date d'achèvement de la recherche  |   | Examinateur   |
| 6 Juin 1994  |   | Bourgonje, A  |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES  |   |   |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un<br>autre document de la même catégorie<br>A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication<br>ou arrière-plan technologique général<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire   |   |   |
| T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure<br>à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date<br>de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>-----<br>& : membre de la même famille, document correspondant |   |   |